云 南 植 物 研 究 2001，23（3）：352～356
Acta Botanica Yunnanica

云南拟单性木兰的化学成分*

程永现，周　俊**，谭宁华
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，云南 昆明 650204）

摘要：从云南拟单性木兰（*Parakmeria yunnanensis* Hu）的干燥嫩枝中首次分离得到6个化合物，它们的结构经各种波谱数据分别鉴定为云南拟单性木兰素A（parakmerin A，**1**），eupomatenoid－7（**2**），eupomatenoid－5（**3**），槲皮素（quercetin，**4**），芦丁（rutin，**5**）及丁香苷（syringin，**6**），其中化合物1为一新的eupomatene型木脂素，其结构为2，3－二氢－2α－（4－羟基－3－甲氧基苯基）3β－甲基－5〔E〕－烯丙基苯并呋喃；对化合物2及3进行了首次^{13}C NMR归属。
关键词：木兰科；云南拟单性木兰；云南拟单性木兰素A
中图分类号：Q 946　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253－2700(2001)03－0352－05

The Chemical Constituents of *Parakmeria yunnanensis*

CHENG Yong－Xian，ZHOU Jun**，TAN Ning－Hua
（*Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China）

Abstract：A new eupomatene－type lignan，2，3－dihydro－2α－（4－hydroxy－3－methoxypheny1）－3β－methyl－5〔E〕－propenylbenzofuran，named parakmerin A（1），together with five known compounds eupomatenoid－7（2），eupomatenoid－5（3），quercetin（4），rutin（5）and syringin（6）was isolated from the dried branches of *Parakmeria yunnanensis* and their structures were elucidated by spectral evidence.
Key words：Magnoliaceae；*Parakmeria yunnanensis*；Parakmerin A

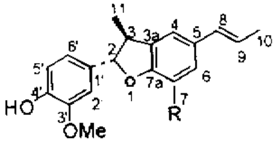
云南拟单性木兰（*Parakmeria yunnanensis* Hu）又名云南拟克林丽木、黑心绿豆，系木兰科（Magnoliaceae）云南拟单性木兰属植物。该植物为我国特有属种，主产于云南、广西，生长于海拔1 200－1 500 m的山谷密林中（刘玉壶等，1996）。经药理活性筛选发现其脂溶性提取物在浓度为1.5 μm/mL时对3种人肿瘤细胞株HCT－8、SIHa及GLC－82的抑制率分别为35.7%、40.2%及29.2%；对ConA或LPS刺激的小鼠脾淋巴细增殖反应在浓度为250 μg/mL时，有显著的抑制作用（$p<0.01$），其化学成分尚未见报道。我们从其干燥嫩枝的乙醇提取物中，经硅胶柱层析及Sephadex LH－20凝胶层析分离得到6个化合物，通过各种波谱数据分析鉴定了它们的结构，分别为云南拟单性木兰素A（parakmerin A，1），eupomatenoid－7（2），eupomatenoid－5（3），槲皮素（quercetin，4），芦丁（rutin，5）

* 基金项目：国家自然科学基金资助重点项目39730060
** 通讯联系人
收稿日期：2000－09－18，2000－12－29接受发表
作者简介：程永现（1972－）男，湖南人，硕士，主要从事植物化学研究。

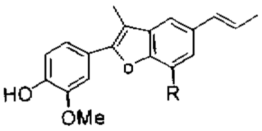
及丁香苷（ syringin ，6)。其中化合物 1 为一新的 Eupomatene 型木脂素，其结构为 2，3－二氢－2α －(4－羟基－3－甲氧基苯基)3β－甲基－5〔E〕－烯丙基苯并呋喃 ｛2，3－dihydro－2α －(4－hydroxy－3－methoxypheny1） －3β－methyl－5〔E〕－propenylbenzofuran｝；对化合物 2 及 3 进行了首次^{13}C NMR 归属。

化合物 1　$C_{19}H_{20}O_3$ 白色粉末（$CHCl_3$），mp 68～70 ℃，〔α〕$_D^{21}$ －101.5（c 0.50，in $CHCl_3$）．^{13}C NMR 及 DEPT 谱显示 3 个甲基、10 个次甲基及 6 个季碳信号，其中 1 个甲基碳在 δ 56.0 示甲氧基信号；烯区/芳香区的 14 个碳信号示有 2 个芳环系统及 1 个双键，以上信息提示该化合物为一木脂素类；^{13}C NMR 结合 EIMS 给出分子式为 $C_{19}H_{20}O_3$，不饱和度为 10，即结构中除了双键及芳环外还应有 1 个环系；脂肪区 δ 93.1 及 δ 45.3 的特征碳化学位移表明该化合物为苯并二氢呋喃型木脂素；经与化合物 1a（于德泉等，1999）比较，其 A、C 环及侧链烯丙基碳化学位移基本一致（Table 1），其差别在于 B 环的碳化学位移不同；EIMS 给出化合物 1 的分子量为 296〔M〕$^+$，比化合物 1a 少 20amu，^{13}C NMR 比化合物 1a 少一个甲氧基，因此化合物 1 为 1a 的 7－去甲氧基衍生物。

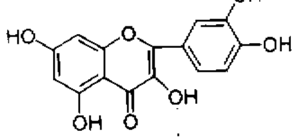
化合物 1 的^{1}H NMR 中，δ1.39（3H，J＝6.8Hz，Me－3），δ5.06（1H，d，J＝9.2Hz，H－2）及 δ 17.7（Me－3）均说明 H－2，H－3 互为反式（徐任生，1993），δ6.37（1H，br.d，J＝15.6Hz，H－8）示双键为反式构型，因此化合物 1 的结构推定为 2，3－二氢－2α －（4－羟基－3－甲氧基苯基）3β－甲基－5〔E〕－烯丙基苯并呋喃，为一新化合物，命名为云南拟单性木兰素 A（parakmerin A)。



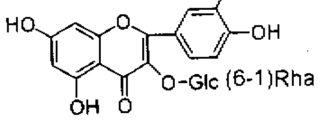
1　R=H
1a　R=OMe



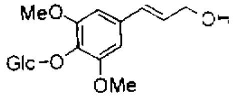
2　R=OMe
3　R=H



4



5



6

实验部分

溶点用 XRC－1 显微熔点仪测定，温度未经校正；旋光用 JASCO－20C 数字型自动旋光仪测定；质谱仪为 VG Auto Spec－3000 型，EI 源，70 eV；NMR 由 Bruker AM－400 超导核磁共振仪测定，TMS 为内标；Sephadex LH－20 为 Pharmacia 公司产品；薄层层析硅胶板及柱层析用硅胶均购自青岛海洋化工厂。

云南拟单性木兰的干燥嫩枝 18.0 kg，**粉碎后用** 95%**工业乙醇回流提取** 3 **次**（2h，1h，1h），**合并提取液，浓缩，依次用石油醚**（60～90℃）、**乙酸乙酯及正丁醇各萃取** 3 **次。取乙酸乙酯萃取部分进行反复硅胶柱层析及** Sephadex LH－20 **凝胶层析**（**石油醚－乙酸乙酯** 20:1－1:1；**氯仿－乙酸乙酯** 10:1－1:1；**氯仿－丙酮** 10:1－5:1；**氯仿－甲醇** 9:1－8:2；**甲醇－水** 50%～70%）**得化合物 1**（41 mg），**2**（117 mg），**3**（168 mg），**4**（103 mg），**5**（80 mg）；**正丁醇萃取部分经硅胶柱层析得化合物 6**（492 mg）。

Table 1 ^{13}C NMR data of compounds 1－6 and 1a

position	1[a]	1a[a]	2[a]	3[a]	4[b]	5[b]	6[c]
1							134.0s
2	93.1d	93.3d	151.5s	152.9s	146.3s	156.6s	159.9s
3	45.3d	45.2d	110.2s	109.8s	135.7s	133.4s	105.3d
3a	131.4s	143.6s	142.2s	131.2			
4	126.3d	109.0d	109.2d	116.1d	175.8s	177.4s	134.0s
5	132.4s	131.7s	133.2s	132.7s	156.2s	161.3s	105.3d
6	120.8d	112.9d	109.6d	122.2d	98.2d	98.9d	159.9s
7	109.3d	132.8s	133.7s	110.5d	164.1s	164.5s	131.2d
7a	158.4s	146.6s	146.7s	151.3s			
8	130.9d	130.5d	131.6d	131.3d	93.4d	93.8d	129.5d
9	123.4d	122.8d	124.3d	124.1d	160.7s	156.7s	62.9t
10	18.3q	18.0q	18.3q	18.4q	102.9s	104.0s	
11	17.7q	17.2q	9.5q	9.3q			
1′	132.6s	131.6s	123.8s	123.9s	122.0s	121.3s	
2′	108.7d	108.6d	104.9d	109.3d	115.1d	115.3d	
3′	145.9s	146.1s	144.9s	145.8s	145.1s	144.9s	
4′	146.9s	146.3s	145.9s	146.7s	147.7s	148.5s	
5′	114.3d	113.8d	114.5d	114.6d	115.6d	116.4d	
6′	119.7d	119.3d	120.7d	120.4d	120.0d	121.7d	
CH_3O	56.0q	56.1q	56.2q	56.0q			56.6q
CH_3O		50.3q	56.2q				56.6q
Glc C－1						101.3d	104.9d
2						74.2d	76.1d
3						76.6d	78.8d
4						70.7d	71.7d
5						76.0d	78.5d
6						67.1t	62.7t
Rha C－1						100.8d	
2						70.5d	
3						70.1d	
4						72.0d	
5						68.3q	
6						17.8	

a，b and c were recorded in $CDCl_3$，DMSO－d_6 and py－d_5，respectively.

化合物 1 $C_{19}H_{20}O_3$，**白色粉末**，mp 68 ~ 70℃，〔α〕$_D^{20.1}$ − 101.50（c 0.50，in $CHCl_3$；EIMS（70eV）m/z：296〔M〕$^+$（100），281（M − 15）$^+$（40），267（10），253（15），181（7），167（15），150（17），137（25），84（17）。，66（15）；^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：1.39（3H，d，J = 6.8 Hz，Me − 3），1.87（3H，dd，J = 7.6，0.9 Hz，H − 10），3.41（1H，m，H − 3），3.88（3H，s，OMe），5.06（1H，d，J = 9.2 Hz，H − 2），5.48（1H，br. s，OH），6.11（1H，m，H − 9），6.37（1H，br. d，J = 15.6 Hz，H − 8），6.77（1H，d，J = 8.0 Hz，H − 7），6.91（1H，br. s，H − 4），6.93（1H，d，J = 8.0 Hz，H − 6），6.95（1H，br. d，J = 9.3 Hz，H − 6′），7.12（1H，d，J = 9.3 Hz，H − 5′），7.14（1H，br. s，H − 2′）；^{13}C NMR **数据见表** 1。

化合物 2 $C_{20}H_{20}O_4$，**白争粉末**，mp 73 ~ 74℃；EIMS（70eV）m/z：324〔M〕$^+$（100），309〔M − 15〕$^+$（20），297（15），281（25），265（15），178（15），162（30），151（19），128（13），115（17）；pos. HRFABMS m/z：Found：325.1518〔M + H〕$^+$，Calc.：325.1440〔M + H〕$^+$；^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：1.90（3H，dd，J = 6.5，1.6 Hz，H − 10），2.39（3H，s，H − 11），3.96（3H，s，OMe），4.02（3H，s，OMe），6.21（1H，dq，J = 15.7，6.5 Hz，H − 9），6.49（1H，dd，J = 15.7，1.6 Hz，H − 8），6.82（1H，d，J = 1.3 Hz，H − 6），6.99（1H，d，J = 8.2 Hz，H − 5′），7.03（1H，d，J = 1.3 Hz，H − 4），7.28（1H，dd，J = 8.3，2.0 Hz，H − 6′），7.31（1H，d，J = 2.0Hz，H − 2′）；^{13}C NMR **数据见表** 1。^{1}H NMR **数据与文献**（Bowden **等**，1972）**一致。**

化合物 3 $C_{19}H_{18}O_3$，**白色粉末**，mp 76℃；EIMS（70eV）m/z：294〔M〕$^+$（100），279（8），261（4），251（10），165（9），147（10）；^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：1.92（3H，dd，J = 6.6，1.6 Hz，H − 10），2.42（3H，d，J = 2.0 Hz，H − 11），3.95（3H，s，OMe），6.24（1H，dq，J = 15.7，6.6 Hz，H − 9），6.52（1H，dd，J = 15.8，1.6 Hz，H − 8），7.02（1H，d，J = 8.2 Hz，H − 7），7.32（3H，m，H − 4，6 and 6′），7.38（1H，d，J = 8.4 Hz，H − 5′），7.43（1H，d，J = 1.3 Hz，H − 2′）；^{13}C NMR **数据见表** 1。^{1}H NMR **数据与文献**（Mc-credie **等**，1969）**一致。**

化合物 4 $C_{15}H_{10}O_7$，**黄色针晶**（MeOH），mp 312 ~ 315℃；EIMS（70eV）m/z：302〔M〕$^+$（100），285（3），273（16），257（4），153（15），137（24）；^{1}H NMR（400 MHz，DMSO − d_6）δ：12.48（1H，br，s，5 − OH），7.88（1H，d，J = 2.0 Hz，H − 2′），7.53（1H，dd，J = 8.4，6 Hz，H − 6′），6.88（1H，d，J = 8.8 Hz，H − 5′），6.39（1H，br. s，H − 8），6.17（1H，br. s，H − 6），^{13}C NMR **数据见表** 1。^{13}C NMR **数据与文献（于德泉等**，1999）**一致。**

化合物 5 $C_{27}H_{30}O_{16}$，**黄色无定形粉末**；neg. FABMS m/z：609〔M − H〕$^-$（100）；^{1}H NMR（400 MHz，DMSO − d_6）δ：12.57（1H，br. s，5 − OH），7.52（2H，overlapped，H − 2′ and 6′），6.83（1H，d，J = 8.4 Hz，H − 5′），6.37（1H，br .s，H − 8），6.17（1H，br. s，H − 6），5.32（1H，d，J = 6.4 Hz，H_{Glu} − 1），4.43（1H，br .s，H_{Rha} − 1），0.97（3H，d，J = 6.0Hz，H_{Rha} − 6）；^{13}C NMR **数据见表** 1。**以上数据与文献（陈纪军等**，1999）**一致。**

化合物 6 $C_{17}H_{24}O_9$，**白色粉末**；neg，FABMS m/z：371〔M − H〕$^-$（25），209

(100); ^{1}H NMR (400 MHz, py - d_5) δ: 6.87 (2H, s, H - 3 and 5), 6.88 (1H, d, J = 15.8Hz, H - 7), 6.61 (1H, dt, J = 15.8, 5.0Hz, H - 8), 4.58 (2H, br. d, J = 5.0 Hz, H - 9), 374 (6H, s, 2 × OMe), 5.81 (1H, d, J = 6.9Hz, H_{Glu} - 1), 4.30 (2H, m, H_{Glu} - 2, and 3), 4.29 (1H, m, H_{Glu} - 4), 3.95 (1H, m, H_{Glu} - 5), 4.29 (1H, d, J = 11.9Hz, H_{Glu} - 6a), 4.39 (1H, dd, J = 11.9, 2.6Hz, H_{Glu} - 6b); ^{13}C NMR 数据见表 1。以上数据与文献（程永现等，2000）一致。

致谢　孙卫邦副研究员帮助采集并鉴定植物样品；本所植物化学开放室分析仪器组测定光谱；中国医学科学院药用植物研究所王立为副研究员帮助药理活性粗筛。

〔参 考 文 献〕

于德泉，杨峻山，1999．分析化学手册〔M〕．第 2 版，北京：化学工业出版社，873—874，937—938

刘玉壶，罗献瑞，吴容芬，1996．中国植物志第 30 卷，第 1 分册〔M〕．北京：科学出版社，145

陈纪军，陈金素，陈泗英等，1999．德钦红景天的化学成分〔J〕．云南植物研究，**21**（4）：525—530

徐任生，1993．天然产物化学〔J〕．北京：科学出版社，743—744

程永现，周俊，丁中涛，2000．粗梗木莲的酚性成分〔J〕．云南植物研究，**22**（3）：365—367

Bowden B F，Ritchie E，Taylor W C，1972．Constituents of *Eupomatia* species：II Isolation and structure determination of further eupomatenoid lignans from the bark *of Eupomatia laurian*〔J〕．*Aust J Chem*，**22**：2659—2669

Mccredie R S，Ritchie E，Taylor W C，1969．Constituents of *Eupomatia* species．The structure and synthesis of eupomatene，a lignan of novel type from *Eupomatia laurian*〔J〕 *R Br Aust J Chem*，**22**：1011—1032